

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭63-901

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭公告 昭和63年(1988)1月9日

H 01 M 4/48

2117-5H

発明の数 1 (全6頁)

⑮発明の名称 非水性2次電池

⑯特 願 昭54-114339

⑰公 開 昭55-37797

⑱出 願 昭54(1979)9月7日

⑲昭55(1980)3月15日

優先権主張 ⑳1978年9月8日㉑米国(US)㉒940722

⑳発 明 者 フランシス・ジョセ アメリカ合衆国07932ニュージャージー・モリス・フロア
フ・デイ・サルヴォ・ ハム・パーク・ワシントン・ストリート13
ジュニヤ

㉑発 明 者 ドナルド・ウインスロ アメリカ合衆国07060ニュージャージー・サマーセット・
ウ・マーフィー ウォーレン・オールド・スターリング・ロード29

㉒出 願 人 ウェスターン・エレクトリック・カンパニー・インコーポレーテ
トリック・カムパニ ードウエー222
ードウエー222

㉓代 理 人 弁理士 岡部 正夫 外1名

審 査 官 鈴木 隆 盛

㉔参考文献 特開 昭53-46636 (JP, A)

1

2

⑳特許請求の範囲

1 陰極、電解質および陽極を有する非水性2次電池において、該陽極が実質的に、単位セル容積少なくとも60立方オングストローム及び公称原子組成 MO_x 〔式中、MはRu, Os, Ir, Mo, W及び Mo_yV_{1-y} (yは実質上0.2以上で1.0より小さい)から選択される少なくとも1種である。〕を有する電導性ルチル構造の遷移金属二酸化物から成り、該陰極がリチウムを含んでいることを特徴とする非水性2次電池。

2 特許請求の範囲第1項の電池において、その電解質がプロピレンカーボネート中の過塩素酸リチウムを有することを特徴とする非水性2次電池。

3 特許請求の範囲第1項の電池において、その陰極が $LiWO_3$ を有していることを特徴とする非水性2次電池。

4 特許請求の範囲第1項の電池において、その陽極が電導率少なくとも $10000(\Omega cm)^{-1}$ を有することを特徴とする非水性2次電池。

㉕発明の詳細な説明

本発明は非水性2次電池に関するものである。

近年、非水性2次電池が著しく注目されているが、これは小型の電子応用機器、例えば電卓、時計及びサーキットボードに用いる電池を得ることができるためであり、この電池によれば現在使用されているニッケルカドミウム電池の欠点のいくつか、即ち自己放電、低電圧、が克服される。多くの材料はこの様な電池の電極材料の候補品と考えられている。2次電池の陽極材として特に有用なためトポケミカル反応を行うある種の材料に大きな注目が向けられている。

大雑把に言つて、トポケミカル反応とは、ホスト格子の中にゲスト種が入りこみ、その際ホストとゲストとからなる生成物がホストの本質的な構造的特徴を維持しているような、ホスト格子の存在を意味するものである。この構造変化が極めて小さいときには、この過程は内位添加(intercalation)とよばれ、全体としての反応は多く容易可逆性である。この反応がレドックス形

のものであれば、内位添加反応の可逆性は2次電池のベースを形成することが可能である。

ホスト物質の数種のものはアルカリ金属、例えばリチウム又はナトリウムをゲスト種及び陰極物質として使用する室温電池中の陽極物質の候補物と見なされている。その種のものの1つはフアンデルワールス結合した積層構造の遷移金属ジカルコゲン化合物であり。ここで MX_2 と $LiMX_2$ ($M = IVB, VB, VIB$ 族, $X = S$ または Se) の間の構造変化においては、リチウムまたはナトリウム原子を受け容れるための MX_2 層のわずかな分離が生ずるだけである。

しかし、硫黄又はセレンを含有する化合物は他の因子が同じであれば少なくとも二つの理由から酸素を含有する化合物より望ましくない。第1に酸化物は硫化物及びセレン化合物より重量が軽くそして単位重量及び単位容積の両者について高いエネルギー密度を与えることができる。第2に、酸化物は典型的には硫化物より毒性が少なく、したがって取扱いがより容易である。

数種の金属酸化物が電池中の陽極材として調べられている。例えば、 MnO_2 がイケダ等によつて研究され (マンガニウム・ジオキサイド・シンポジウム議事録1384(1975)); WO_x (ここで x は2.0~2.9) がカメンスキーによつて研究され (米国特許第3873369号); そして V_2O_5 がデイとサリバンによつて研究されている (米国特許第3655585号)。

これらの研究は各金属酸化物が非水性電池中の陽極材料の有望な候補物であることを示しているけれども、これらは範囲が限定される。これらの材料は一次電池中の陽極材料の候補物としてのみ研究され、そしてこれらの研究は二次電池の製造における電極材料の結晶及び化学構造の両者の重要性を認識していなかった。

本発明は陰極、電解質及び陽極からなる非水性二次電池を提供するものであり、そしてその陽極は単位セル容積少なくとも60立方オングストロームを有する電導性のルチル構造の遷移金属二酸化物を含んでいるのである。

単位セル少なくとも60立方オングストロームのルチル構造を有しそして電導性である遷移金属二酸化物が非水性二次電池特にリチウム含有の陰極を用いる電池の有用な陽極材料であることを発見

した。この金属二酸化物は公称原子組成 MO_2 を有し、そして M は Ru, Os, Ir, Mo, W 及び Mo_yV_{1-y} (y は実質上0.2以上で1.0より小さい) から選択される少なくとも1種である。上記金属二酸化物における単位セルの大きさと電導性とは、作用陽極材料であるホスト構造中へのリチウムの取込みおよび当該内位添加過程の可逆性を支配する臨界的パラメータであることが見いだされた。これらのパラメータはリチウム拡散路の大きさと取込まれるリチウムに利用できる位置数の両者に影響を及ぼすことが考えられる。特に有望な遷移金属二酸化物には RuO_2, IrO_2, OsO_2 及び MoO_2 がある。

本発明を添付図面を参照して更に詳しく説明する。

第1図はルチルの結晶構造を示す。

第2図は横軸の時間 (hr) に対して電圧 (ボルト) をプロットしたもので、この電圧は RuO_2 を作用陽極材料として用いる電池についての、時間の関数としての電池電圧である。

第3図は横軸の時間 (hr) に対して電圧 (ボルト) をプロットしたもので、この電圧は OsO_2 を作用陽極材料として用いる電池についての、時間の関数としての電池電圧である。

第4図は横軸の時間 (hr) に対して電圧 (ボルト) をプロットしたもので、この電圧は IrO_2 を作用陽極材料として用いる電池についての、時間の関数としての電池電圧である。

第5図は横軸の時間 (hr) に対して電圧 (ボルト) をプロットしたもので、この電圧は MoO_2 を作用陽極材料として用いる電池についての、時間の関数としての電池電圧である。

第6図は横軸の時間 (hrs) に対して電圧 (ボルト) をプロットしたもので、作用陽極材料として RuO_2 、陰極材料として $LiWO_2$ を用いる電池についての、時間の関数としての電池電圧である。

ホストのルチル結晶構造は作用陽極材料を形成し、これを第1図に示す。これは一般的に、六方詰込み構造をとる酸素原子が金属イオンに八面体状に配位し、それらが稜を共有して正方晶セルの〔001〕方向に沿った無限鎖を形成するものとして説明され得る。この鎖は隅を共有することによつて架橋され同数の同一の空席のチャンネルを形成する。リチウムがホスト中に入ることはこれらの

チャンネルを経て生ずると考えられる。

この構造はある種の金属のために図示された理想的な構造から変動が可能である。例えば、多数の金属例えばV, Mo, W, Tc及びReについては、金属二酸化物の単位セル構造は、〔001〕軸に沿った金属イオン同士の共有結合のためにひずみ、正方晶または単斜晶超格子となる。この強い金属-金属結合は低い c/a 比に反映される。例えば、この c/a 比は RuO_2 では0.692, MoO_2 では0.577である。後者化合物は金属-金属結合を有するが、前者化合物は有さない。第1表のデータによれば、ほとんどのリチウム化ルチルにおいてリチウム化の際にもとの化合物にくらべてその c/a 比がわずかに低下し、十分にリチウム化された単位セルの容積はリチウム化されていないホスト単位セルより10乃至20パーセントを増加することが示される。この c/a 比はリチウム化に際し RuO_2 及び OsO_2 について鋭く減少し、かくして著しい金属-金属の結合の形成を示す。

単位セルの大きさとルチルの電導性の両者は、この金属二酸化物が二次電池中で作用陽極として使用される場合には臨界的パラメータであることが判明した。

第1表のデータは、単位セルの大きさと単位セルの大きさの変化が、容易なりチウム化のために重要であることを示す。容易なりチウム化を可能にする化合物のすべてが約 60\AA^3 を越える容積を持つ単位セルを有することが見いだされた。 $\text{Mo}_y\text{V}_{1-y}\text{O}_2$ であつて y が0.0以上1.0以下のものについては単位セル容積は y について線形に増大しそしてリチウムの取込みは室温では約0.2以上の y について生ずる。リチウム化は y が0.5以上の場合に更に容易に生ずる。形成されたすべての $\text{Li}_x\text{Mo}_y\text{O}_2$ のルチル構造化合物は x 約1.0以上の値に対しては容積少なくとも 70\AA^3 を有する。

第 I 表

化合物	c/a	$V(\text{\AA}^3)$	$\Delta V/V$
RuO_2	0.692	62.64	
$\text{Li}_{1.5}\text{RuO}_2$	0.552	70.80	0.130
OsO_2	0.708	64.36	
$\text{Li}_{1.5}\text{OsO}_2$	0.541	74.45	0.157
IrO_2	0.701	63.85	
$\text{Li}_{1.5}\text{IrO}_2$	0.655	75.75	0.186

化合物	c/a	$V(\text{\AA}^3)$	$\Delta V/V$
$\text{Mo}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_2$	0.616	61.66	
$\text{Li}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_2$	0.551	71.43	0.158
MoO_2	0.581	65.05	
LiMoO_2	0.542	73.16	0.125
WO_2	0.572	66.20	
$\text{Li}_{1.5}\text{WO}_2$	0.533	73.22	0.106

60\AA^3 が非リチウム化構造の臨界的寸法であることは、リストしないが約 60\AA^3 以下の単位セル容積を持つ化合物を試験することによつて示される。例えば CrO_2 は単位セル 57.02\AA^3 を有し、単位セル当りリチウムイオン0.8を混ぜることができ、しかし副生反応生成物が生ずる。安定な層状形態の LiCrO_2 は単位セル容積 78.5\AA^3 を有し、これはルチル CrO_2 に対して38パーセントの単位セル容積増である。ルチル MnO_2 は単位セル 55.58\AA^3 を有しそしてリチウムを取込むが、得られた生成物は岩塩構造を有する。このリチウム化構造は、同じ式量単位について 73.9 オングストロームの容積を有し、ルチル MnO_2 に対して33パーセントの単位セル容積の増大となる。 CrO_2 も MnO_2 もいずれもが二次電池用の好ましい作用陽極材を形成しない。この理由はこのような大きい容積の変動と同じ結晶構造を維持する重要性にある。リチウム化前後の結晶構造の同一であることは容易な可逆性のためには困難であることが見いだされそしてこの様な同一性は、単位セル容積の相違がリチウム化及び非リチウム化構造の間で20パーセントを越える場合は維持が困難である。

容易にリチウムを取込むルチル構造の金属二酸化物はすべて電導性であり、即ちこれらは好ましくは $100(\Omega\text{cm})^{-1}$ を越える電導性を有する。この高い電子伝導性はリチウムイオン間のクーロン反撥をさえぎりリチウムの混入を助けるものと考えられる。したがつて、電導性はできるだけ高くあるべきである。好ましい例においては陽極の導電率は少なくとも $10000(\Omega\text{cm})^{-1}$ である。 RuO_2 , OsO_2 及び IrO_2 はこの範囲の導電率を有する。高い電子伝導性の必要性はリチウムの取込みが非金属ルチル、 TiO_2 及び NbO_2 でできないことによつて示される。しかし、高い電子伝導性は容易なりチウムの取込みに必要であるが、それだけではリチウムの取込みを保証するには十分ではない。例えば、単位セル容積 58.97\AA^3 を有する VO_2 は、小

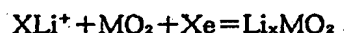
さい単位セル容積のため、金属絶縁体転多温度69℃以上の温度でさえ、リチウムを取込まない。

したがって、単位セル容積少なくとも60A³のルチル結晶構造を有しそして導電性である転移金属二酸化物は、リチウムが作用陰極材である二次電池中の作用陽極材として有用である。遷移金属はこの用途ではメンデレーフの周期律表の第VA族及び第VI族～第VIII族を含むものとして定義される。この作用陽極材は公称原子式MO₂そしてここではMは遷移金属と表現することができる。具体的には、MはRu, Os, Ir, Mo, W及びMo_yV_{1-y}(yは実質上0.2以上で1.0より小さい)から選択される少なくとも1種である。電池は2週間以上にわたって自己放電をしなかつた。

電池は金属酸化物陽極を適当な陰極から隔離してそして両電極を電導性の非水性電解質で相互接触して作ることができる。電解質は陰陽両電極材料と非反応性であるべきである。適当な電解質にはプロピレンカーボネート中に過塩素酸リチウム及びジオキササン中にリチウムヘキサフルオアルセネートのものがある。適当な電流コレクターは陰陽電極と接触しそして電流は外部回路によつて牽引される。

電池は充電状態でも放電状態でもいずれでも製造することが可能である。充電状態で製造される場合は、作用陽極材を形成する金属二酸化物は「ハンドブック・オブ・プレバラティブ・イノーガニツク・ケミストリー」Ed. G. Brauer, Academic Press, N.Y., N.Y.に述べられているのと同じ方法で作ることが可能である。この電池はルチル構造MO₂をヘキササン中のn-BuLiと反応することによつて放電状態で製造することができる。この反応は実質上のリチウムの取込みをもたらす、そしてLi_xMO₂; 1.0 ≤ x をもたらす。

リチウム化はリチウム取込みの陰極を有する電池の作用陽極材としてルチルが使用される場合に電気化学的に進行する。このカソード反応は次式で表わすことができる。



本発明を実施例によつて説明する。

実施例で述べる電池のすべてにおいて、電解質はプロピレンカーボネート中に過塩素酸リチウムのものであつた。用語の「循環される」は電池が述べられる定電流で放電されたことを意味する。

実施例1：第2図はRuO₂陽極電池についてのもので、縦軸は電池電圧(ボルト)、横軸は時間(hr)及びリチウム含有量である。陰極はリチウムであつた。この電池は9.7mgのRuO₂を含有し0.15mAで循環された。循環数を表示した。

実施例2：第3図はOsO₂陽極の電池についてのもので、縦軸は電池電圧(ボルト)、横軸は時間(hr)及びリチウム含有量である。陰極はリチウムである。この電池は25.1mgのOsO₂を含有しこれは0.15mAで循環された。この循環サイクル数を示した。

実施例3：第4図はIrO₂の陽極電池のもので、縦軸に電池電圧(ボルト)、横軸に時間(hr)及びリチウム含量を示す。陰極はリチウムであつた。電池は28.4mgのIrO₂を含有し、0.15mAで循環された。その循環数を示した。

実施例4：第5図はMoO₃陽極の電池に関するもので、電池電圧(ボルト)そして横軸に時間(hr)及びリチウム含量を示す。陰極はリチウムであつた。電池は8.0mgのMoO₃を含有しそして0.15mAで循環された。その循環数は表示した。

RuO₂, OsO₂及びIrO₂電池の電圧は各サイクルを通じて比較的一定している。X線データは、公称組成Li_xMO₂, M = Ru, Os, Ir, 1.0 ≤ x が限界組成MO₂及びLiMO₂の適当な比率であるという仮定を裏付ける。これらのルチルは明らかに一つのLi/Mを越えそして唯一の8面体位置/Mが利用できるので、リチウムイオンがリチウム化合物中のある種の4面体位置を占有することが仮定される。

WO₃のリチウム化のポテンシャルは、電池が陰極材としてLiWO₃を用いて作ることができるに十分なだけ低い。リチウムの内位添加の低ポテンシャルは劣るリチウムのメツキ効率の問題点をさける電池の製造の可能性を提供する。

実施例5：第6図はRuO₂陽極とLiWO₃陰極を有する電池に関するもので、縦軸に電池電圧(ボルト)、横軸に時間(hr)及びリチウム含量を示す。この電池は35.4mgのRuO₂及び125mgのLiWO₃を含有しそして0.25mAで循環された。循環数は表示した。

この電池は完全な固体状の形状にすることが

できる。例えば標準的なスパッタリング法を、3層の薄被膜構造 $\text{WO}_3/\text{LiNbO}_3/\text{RuO}_2$ を形成するために使用することができる。この構造は次いで N-BuLi で処理してその後充電することのできる放電の $\text{WO}_3/\text{LiRuO}_2$ 電池を形成することができる。

図面の簡単な説明

第1図はルチルの結晶構造を示す。第2図は時間(hrs)軸に対して電圧(ボルト)をプロットしたもので、これは RuO_2 を作用陽極材として用いる電池についてのものである。第3図は時間(hrs)軸に対して電圧(ボルト)をプロットした

もので、これは OsO_2 を作用陽極材としている電池についてのものである。第4図は時間(hrs)軸に対して電圧(ボルト)をプロットしたもので、 IrO_2 を作用陽極材とする電池についてのものである。第5図は時間(hrs)軸に対して電圧(ボルト)をプロットしたもので、 MoO_2 を作用陽極材とする電池についてのものである。第6図は時間(hrs)軸に対して電圧(ボルト)をプロットしたもので、作用陽極材として RuO_2 、陰極材として LiWO_2 を用いる電池についてのものである。

FIG. 1

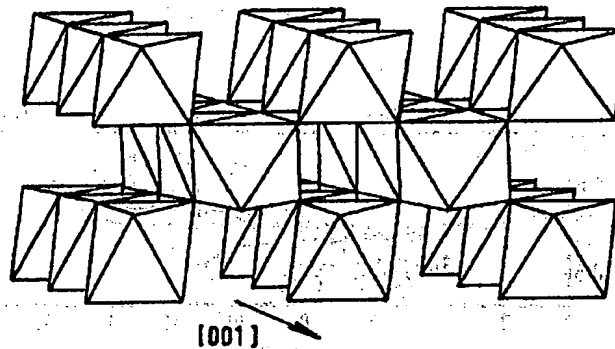
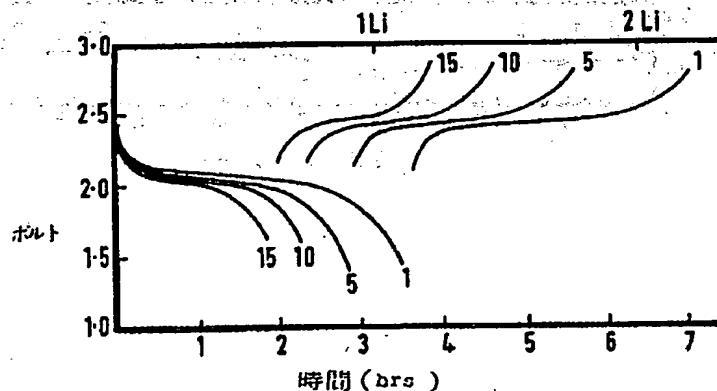


FIG. 2



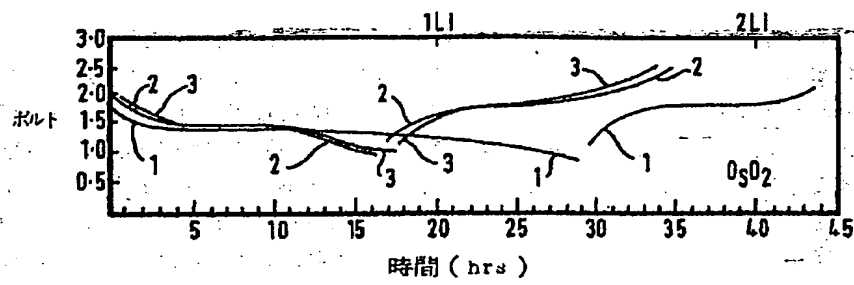


FIG. 3

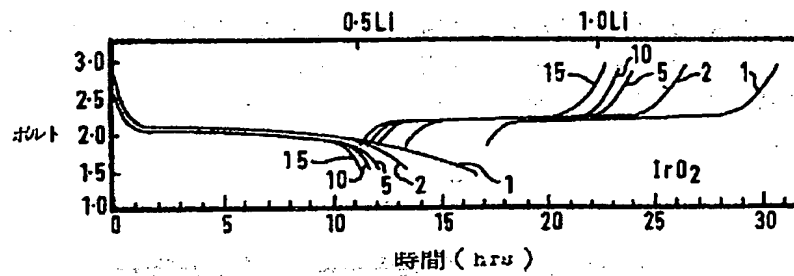


FIG. 4

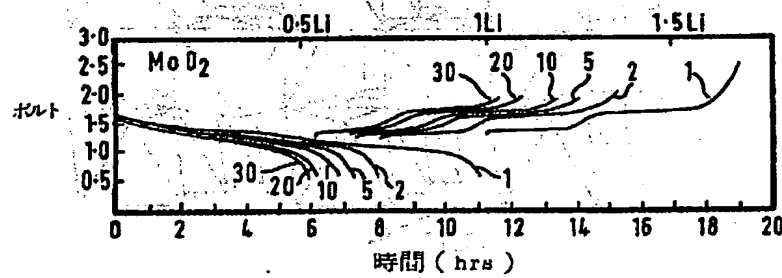


FIG. 5

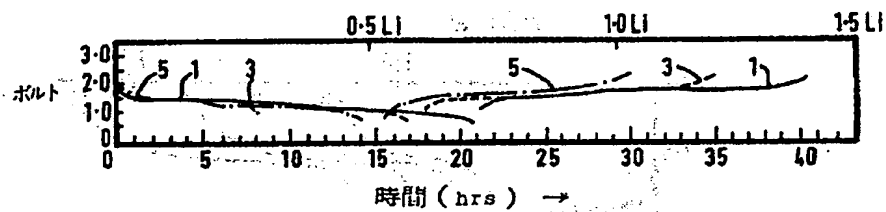


FIG. 6